

POLYESTER POLYMER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP11060706
Publication date: 1999-03-05
Inventor: YAMADA MITSUAKI; MATSUYOSHI HIROAKI; SUDA YASUHIRO; YAMADA HIDETO; IWAIZUMI KUNIHIRO
Applicant: OSAKA GAS CO LTD; SEIKO KAGAKU KOGYO CO LTD
Classification:
- international: C08G63/193; C08G63/199; G02B1/04; C08G63/00; G02B1/04; (IPC1-7): C08G63/199; C08G63/193; G02B1/04
- european:
Application number: JP19970218462 19970813
Priority number(s): JP19970218462 19970813

Report a data error here

Abstract of JP11060706

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer represented by a specific formula having high transparency, refractive index and heat resistance, small birefringence and water absorbability and suitable as a raw material for optical equipment. **SOLUTION:** A polyester polymer of formula III [X is an alicyclic hydrocarbon residue; X is a group of formula II; R<1> , R<2> , R<3> and R<4> are each H or a 1-4C alkyl; (m) is an integer of 2-4; (n) is an integer of >=2]. The polymer of formula III is obtained by reacting an aliphatic dicarboxylic acid of formula I or its acid anhydride with a dihydroxy compound of formula II. The polymer of formula III preferably has a weight-average mol.wt. of >=1000, and is useful as a raw material for optical lenses such as CD pickup lenses and Fresnel lenses, films such as projection television screens and phase difference films, plastic optical fibers and optical disk substrates.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60706

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 63/199

C 0 8 G 63/199

63/193

63/193

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-218462

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月13日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(71) 出願人 000194871

星光化学工業株式会社

兵庫県明石市立石1丁目1番1号

(72) 発明者 山田 光昭

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 松好 弘明

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 屈折率が高く且つ複屈折率及び吸水性が低い光学材料として有用なポリエステル重合体を提供する。

【解決手段】 脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物と所定のジヒドロキシ化合物（例えば、9，9-ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン）とをエステル化反応させる。

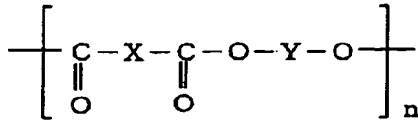
1

2

【特許請求の範囲】

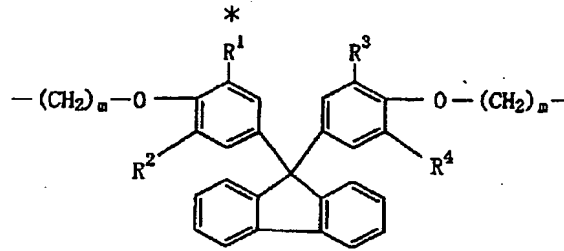
【請求項1】 式(1)：

【化1】



*で示されるポリエステル重合体：Xは脂環族炭化水素残基を示し、Yは式(2)：

【化2】

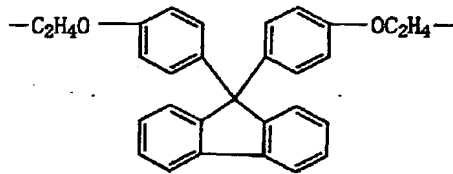


を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は独立にH又は炭素数1～4のアルキル基を示し、mは2～4の整数を示し、nは2以上の整数を示す。

【請求項2】 Xが1, 4-シクロヘキシレン基である請求項1に記載のポリエステル重合体。

【請求項3】 Yが式(3)：

【化3】

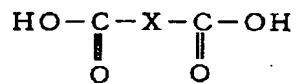


である請求項1に記載のポリエステル重合体。

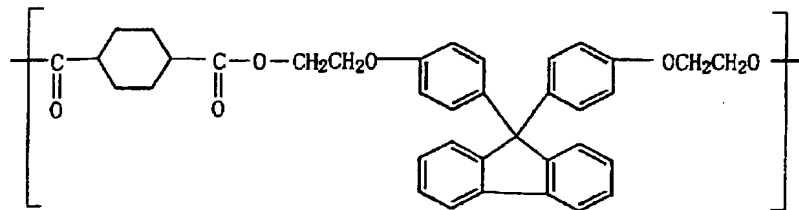
【請求項4】 重量平均分子量が1000以上である請求項1に記載のポリエーテル重合体。

【請求項5】 式(4)：

【化4】



で示される脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物と式 ※



で示されるポリエステル重合体を得ることを特徴とするポリエステル重合体の製造方法：但し、1は2以上の整数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフルオレン骨格を有

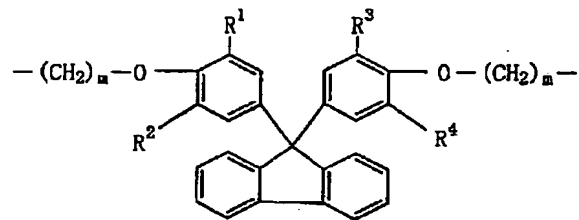
※(5)：

【化5】

HO-Y-OH

で示されるジヒドロキシ化合物とを反応させて請求項1に記載のポリエステル重合体を得ることを特徴とするポリエーテル重合体の製造方法：Xは脂環族炭化水素残基を示し、Yは式(2)：

【化6】



を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は独立にH又は炭素数1から4のアルキル基を示し、mは2～4の整数を示す。

【請求項6】 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸と9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンとを反応させて式(6)：

【化7】

するポリエステルに関し、詳しくは透明性、屈折率及び耐熱性が高く且つ複屈折率及び吸水性が小さい光学機器用の素材として好適なポリエステル重合体に関する。本発明のポリエステル重合体はCDピックアップレンズ、フレネルレンズのような光学レンズ、プロジェクションテレビ用スクリーン、位相差フィルムのようなフィル

3

ム、プラスチック光ファイバー、光ディスク基板の素材として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】最も代表的な光学用プラスチック材料としてはポリメチルメタクリレート（PMMA）がある。PMMAは、透明性と耐候性があり、複屈折率が小さく、成形性も良好であることからCDピックアップレンズ、フレネルレンズのような光学レンズ、プロジェクションテレビ用スクリーン、位相差フィルムのようなフィルム、プラスチック光ファイバー、光ディスク基板等に使用されている。しかし、吸水性及び耐熱性の点で不十分である。特に吸水性が高いために、レンズに使用する場合には、環境変化によって面精度が崩れたり、屈折率が変化してレンズの収差が増大するという欠点がある。また、光ディスク基板に使用する場合には、吸水により膨張、変形や反りを生じ、エラーの増加をきたす。

【0003】ポリカーボネート（PC）は透明性、耐熱性、耐衝撃性、低吸水性等から、PMMAについて光学材料として重要な材料となっている。しかし、光学特性のなかで最も重要である複屈折率が高いという欠点がある。複屈折率が大きいと、光ディスクに使用する場合には、反射光の偏光方向がずれ、検出部に達する光が少なくなり、ノイズが増加する原因となる。

【0004】吸水性と複屈折率を改良した光学材料として非晶性環状ポリオレフィン系の新規ポリマーが開発されている。すなわち、エチレンと環状オレフィンの共重合体や、多環ノルボルネン系モノマーを重合させ、水素添加した非晶性ポリオレフィンや、多環ノルボルネン系メタクリレート共重合体等がある。しかしながら、これらはいずれも吸水性と複屈折率が極めて小さく優れた光学材料ではあるが、屈折率がいずれも1.60を超えるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光学材料として有用なポリエステル重合体を提供することを目的とし、具体的には、屈折率が高く且つ複屈折率及び吸水性が低いポリエステル重合体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の問題点に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、特定の単量体を用いたポリエステル重合体が、高屈折率で且つ低複屈折率であり、吸水性にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

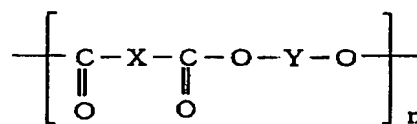
【0007】すなわち、本発明は下記のポリエステル重合体及びその製造方法に係わるものである：

1. 式（1）：

【0008】

【化8】

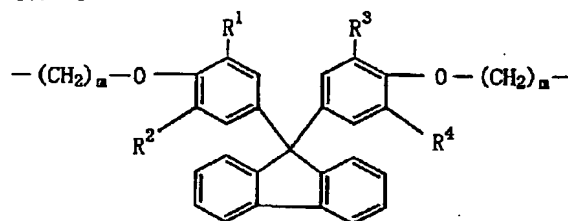
4



【0009】で示されるポリエステル重合体：Xは脂環族炭化水素残基を示し、Yは式（2）：

【0010】

【化9】



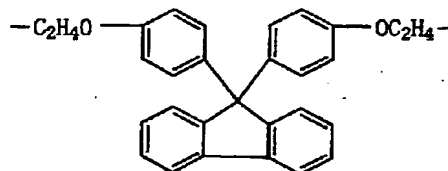
【0011】を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は独立にH又は炭素数1～4のアルキル基を示し、mは2～4の整数を示し、nは2以上の整数を示す。

【0012】2. Xが1, 4-シクロヘキシレン基である前記項1に記載のポリエステル重合体。

【0013】3. Yが式（3）：

【0014】

【化10】



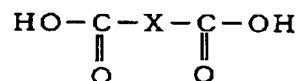
【0015】である前記項1に記載のポリエステル重合体。

【0016】4. 重量平均分子量が1000以上である前記項1に記載のポリエステル重合体。

【0017】5. 式（4）：

【0018】

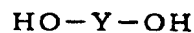
【化11】



【0019】で示される脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物と式（5）：

【0020】

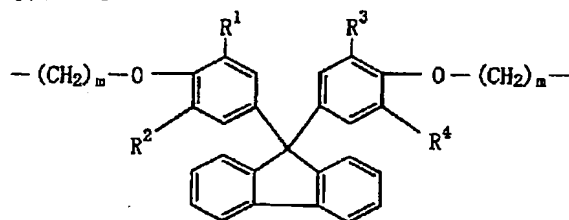
【化12】



【0021】で示されるジヒドロキシ化合物とを反応させて前記項1に記載のポリエステル重合体を得ることを特徴とするポリエステル重合体の製造方法：Xは脂環族炭化水素残基を示し、Yは式（2）：

50 【0022】

【化13】



5

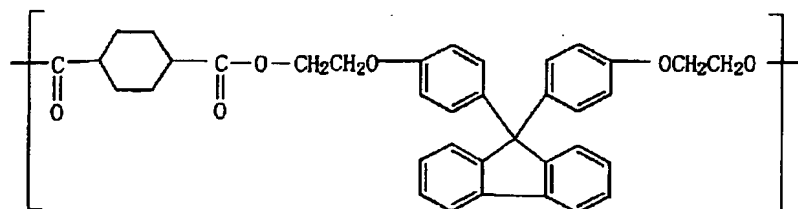
6

*【0023】を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立にH又は炭素数1から4のアルキル基を示し、 m は2~4の整数を示す。

【0024】6. 1,4-シクロヘキサジカルボン酸と9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンとを反応させて式(6)：

【0025】

* 【化14】



【0026】で示されるポリエステル重合体を得ることを特徴とするポリエテル重合体の製造方法：但し、1は2以上の整数を示す。

【0027】

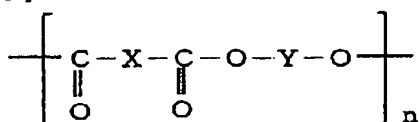
【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態とともに説明する。

【0028】ポリエステル重合体

本発明のポリエステル重合体は、式(4)の脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物と式(5)のジヒドロキシ化合物とを反応させて得られる構造を有する。本発明のポリエステル重合体は、式(1)：

【0029】

【化15】



【0030】で示される構造を有する。式(1)中、 n は繰返し単位の重合度を示し、2以上の整数、通常は、5~100の整数を示す。

【0031】式(5)のジヒドロキシ化合物は、剛直なフルオレン環と二つベンゼン環を有することにより、ポリエステル重合体の耐熱性と屈折率を向上させるとともに、フルオレン環の平面とベンゼン環の平面とが互いに直交する立体配座に起因する複屈折率を低減させる効果を付与する単合体として極めて有効なものである。

【0032】ジカルボン酸成分としてテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を用いる場合はその芳香族環(ベンゼン環)によりポリエステル重合体の耐熱性及び屈折率は向上するが、複屈折率が大きくなる。分散特性を表すアッペ数は屈折率の上昇にともない、減少するため、芳香族ジカルボン酸による芳香族環の導入は屈折率とアッペ数のバランスを考慮して行わなければならない。本発明では、式(4)の脂環族ジカルボン酸を用いることに

より、耐熱性を低下させることなく、複屈折率の増加及びアッペ数の低下を抑制することができる。

【0033】本発明のポリエステル重合体は、ジヒドロキシ化合物残基(Y)のなかに、疎水性のアルキル基を有することがあるビスフェニルフルオレン基と親水性のアルキレングリコール残基が共存するが、アルキル基を有することがあるビスフェニルフルオレン残基の分子量が大きく(含有量が多く)、エチレングリコール残基の含有量が少ないために、吸水率が低くなると考えられる。

【0034】一般に、重合体の極限粘度が高いと成形時の流動性が悪くなり、成形品の応力歪みや分子配向を生じ、複屈折率の上昇をきたす。ポリカーボネートでは分子量を下げることにより極限粘度を低くし、複屈折率の上昇を緩和している。本発明ではジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸ではなく、芳香族ジカルボン酸の芳香族環を完全水素化又は部分水素化した構造を有する脂環族ジカルボン酸を用いることにより、ポリエステル重合体成形時の流動性が悪くなるのを緩和している。

【0035】本発明のポリエステル重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いてポリスチレンを標準として換算した重量平均分子量が1000以上、好ましくは1000~50000、更に好ましくは5000~40000である。重量平均分子量が1000未満では十分な機械的強度が得られず、50000を超えると成形時の流動性が悪く、成形品の複屈折率が悪くなる。

【0036】ポリエステル重合体の製造方法

本発明のポリエステル重合体は、式(4)の脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物と式(5)のジヒドロキシ化合物とを反応させることにより、製造することができる。

【0037】式(4)の脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物としては、公知の脂環族ジカルボン酸又はその無水物を使用することができる。脂環族ジカルボン酸とし

20

30

40

50

ては、例えば、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸 (CHDA)、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物を使用することができる。

【0038】式(5)のジヒドロキシ化合物としては、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(BPEF)、9, 9-ビス(3-メチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、好ましくはBPEFを使用することができる。ジヒドロキシ化合物としては、純度が高いもの、具体的には、純度が95%以上、好ましくは98%以上のものを使用することができる。

【0039】式(5)のジヒドロキシ化合物は、例えば、ヒドロキシエトキシベンゼン誘導体とフルオレノンとを脱水縮合反応させることにより製造することができる。ヒドロキシエトキシベンゼン誘導体とフルオレノンとの脱水縮合反応には酸(例えば、硫酸)とチオールとの混合触媒を使用することができる。例えば、BPEFの製造方法は、特許第2559332号公報(H8. 9. 5)に開示されている。

【0040】式(4)の脂環族ジカルボン酸と式(5)のジヒドロキシ化合物とのエステル重合反応は、公知のエステル重合法、例えば、エステル交換法、直接重合法等の溶媒重合法、溶液重合法、界面重合法等の方法により実施することができる。好ましい実施の形態では、式(4)の脂環族ジカルボン酸と式(5)のジヒドロキシ化合物とを直接重合法によってエステル化反応させることにより、本発明のポリエステル重合体を製造する。

【0041】直接重合法はエステル交換法のようにアルコールの溜出がなく、触媒を必要とせずに実施することができ、原料にジカルボン酸ジエステルよりも安価なジカルボン酸を使用することができること等、エステル交換法より優位な点が多い。通常のポリエステル製造では、エステル交換法が使用されることが多い。これは、一般に従来のポリエステル製造に使用するジカルボン酸とグリコール(ジヒドロキシ化合物)との溶解性が悪く、直接重合法では反応が進行しにくいためである。

【0042】しかしながら、本発明者らが見出したところでは、式(4)の脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物(例えば、CHDA)と式(5)のジヒドロキシ化合物(例えば、BPEF)とは溶解性が高く、例えば、等モル混合物を原料として使用する場合には、極めて温和な条件でもエステル化反応が十分に進行する。本発明によれば(例えば、原料としてCHDAとBPEFとの等モル混合物を用いる場合には)、触媒の存在下又は非存在下で、1~30 torr程度の減圧下で、200~300℃、好ましくは210~280℃の温度で反応を実施することにより、本発明のポリエステル重合体を製造する

ことができる。

【0043】式(4)の脂環族ジカルボン酸又はその酸無水物と式(5)のジヒドロキシ化合物とのエステル化反応は、触媒を使用することなく実施することができる。一般に、エステル化反応をより高温でより長時間実施することにより、より重合度の高いポリエステル重合体を製造することができる。しかし、エステル化反応を高温で長時間実施すると、得られるポリエステル重合体の着色を引き起こす場合がある。これに対し、触媒を使用することにより、より温和な条件で所定の重合度を得ることができ、ポリエステル重合体の着色を防止することができる。触媒としては、公知のアンチモン、リチウム、ゲルマニウム、スズ、チタン、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、コバルトの金属化合物を使用することができる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、優れた光学特性(透明性、高屈折率)、耐熱性及び吸水性を有し、光学用プラスチックとして有用なポリエステル重合体を提供することができる。本発明のポリエステル重合体は、CDビックアップレンズ、フレネルレンズのような光学レンズ、プロジェクションテレビ用スクリーン、位相差フィルムのようなフィルム、プラスチック光ファイバー、光ディスク基板の素材として有用であり、光学用途に広く用いることができる。本発明のポリエステル重合体の製造方法は、直接重合法によるため、即ち、エステル交換法によらないので、経済効果が大きい。

【0045】

【実施例】

【ポリエステル重合体の製造】

実施例1

CHDA 172 g (1.0モル)及びBPEF 438 g (1.0モル)並びに触媒としてジ-n-ブチルスズオキサイド0.305 gを2リットルフラスコに仕込み、10~30 mmHg、温度217℃で12時間エステル化反応を行った。

【0046】実施例2

CHDA 172 g (1.0モル)及びBPEF 438 g (1.0モル)並びに触媒としてジ-n-ブチルスズオキサイド0.61 gを2リットルフラスコに仕込み、10~30 mmHgで減圧脱気しながら溶融し、減圧を保持したまま、温度237℃で6時間エステル化反応を行った。

【0047】実施例3

CHDA 172 g (1.0モル)及びBPEF 482 g (1.1モル)を2リットルフラスコに仕込み、10~30 mmHgで減圧脱気しながら溶融し、減圧を保持したまま、無触媒で温度218~231℃で12時間エステル化反応を行った。

【0048】実施例4

CHDA 172 g (1.0モル) 及びBPEF 438 g (1.0モル) 並びに触媒としてジ-n-ブチルスズオキサイド 0.61 g を2リットルフラスコに仕込み、10~30 mmHg で減圧脱気しながら溶融し、減圧を保持したまま、温度271℃で5時間エステル化反応を行った。

【0049】比較例1

テレフタル酸 166 g (1.0モル) 及びBPEF 438 g (1.0モル) 並びに触媒としてジ-n-ブチルスズオキサイド 0.60 g を2リットルフラスコに仕込み、実施例4と同じ条件で5時間エステル化反応を行った。テレフタル酸の未反応物が残り、重合体中に白いツブとして分散したものが得られた。

【0050】〔ポリエステル重合体の評価〕各実施例により製造した本発明のポリエステル重合体について以下の物性を測定した。結果を表1に示す。市販の光ディスク用ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量17600、Tg 123℃）について測定したガラス転移温度、複屈折率及び吸水率を比較例2として示す。

【0051】(1) 分子量：ゲルパーミエーションクロマト

	重量平均 分子量	Tg ℃	屈折率	複屈折率 cm ² /dyne	吸水率 %	酸価
実施例1	10100	123	1.65	29×10 ⁻¹³	0.06	2.6
実施例2	27000	132	1.64	30×10 ⁻¹³	0.05	2.5
実施例3	8300	121	1.64	33×10 ⁻¹³	0.07	2.8
実施例4	37500	135	1.65	33×10 ⁻¹³	0.06	2.6
比較例1	15200	149	—	—	—	12.2
比較例2	17600	123	1.59	65×10 ⁻¹³	0.11	

【0057】表1より明らかなように、本発明のポリエステル重合体は、市販の光学用ポリカーボネート樹脂と比較して、屈折率は高く、複屈折率及び吸水率は低く、また、十分な耐熱性を有しており、優れた光学用プラスチック

*マトグラフィー（東ソー社製HLC-8120GPC）を使用し、溶媒にテトラヒドロフランを使用して測定した。分子量値はポリスチレン標準の換算値としてあらわす。

【0052】(2) ガラス転移温度：示差走査熱量計（理学電気社製TAS-100）を使用して昇温速度10℃/分で測定した。

【0053】(3) 屈折率：（株）アタゴ製アッペ屈折計で波長589.3 nmのナトリウムD線でジヨードメタンを接触液として測定した。

【0054】(4) 複屈折率：30 mm×10 mm×100 μmのフィルムを使用し、光弾性測定装置（理研計器（株）製PA-150）により測定した。

【0055】(5) 吸水率：直径50 mm、厚さ3 mmの円形の試験片を作成して、JIS-K7209に従い、試験片の元の重量と吸水前後の質量増加分の比から求めた。

【0056】

【表1】

※チェックである。比較例1については、未反応物がかなり残存していることより、測定するまでもなく、屈折率及び吸水率の点で劣り、実用に耐えないものと考えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 須田 康裕
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 山田 秀人
兵庫県明石市立石1丁目1番1号 星光化学工業株式会社内

(72)発明者 岩泉 国弘
兵庫県明石市立石1丁目1番1号 星光化学工業株式会社内